

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-276842

(43)Date of publication of application : 13.11.1990

(51)Int.Cl.

C08L 23/02
C08K 5/09
C08K 5/524
C08L 23/18
G02B 1/04

(21)Application number : 02-005584

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 12.01.1990

(72)Inventor : SAKAI HIDENORI
KASAI TETSUSHI
KAWAMOTO KEIJI

(30)Priority

Priority number : 64 5457

Priority date : 12.01.1989

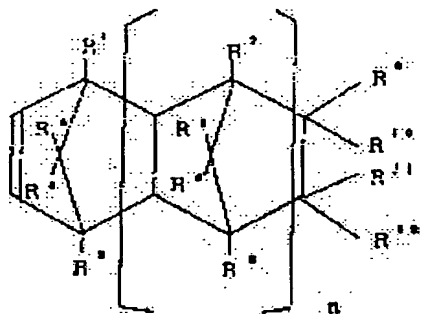
Priority country : JP

(54) CYCLIC OLEFIN-BASED RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition providing films and molded articles having excellent appearance, preventing deterioration caused by heating during molding and processing, comprising a thermoplastic resin having an olefin-based polymer having an alicyclic structure and a specific organic phosphite-based stabilizer in a specific ratio.

CONSTITUTION: The aimed composition comprising (A) 100 pts.wt. olefin-based polymer having an alicyclic structure [preferably one having repeating unit derived from a compound shown by the formula (n is 0 or positive integer; R¹ to R¹² are H, halogen, hydrocarbon, R⁹ to R¹² may be mutually bonded to form monocyclic or polycyclic ring and the ring may have crosslinked structure and further the monocyclic ring and the polycyclic ring may contain double bond), etc.] and (B) 0.01-5 pts.wt. organic phosphite-based stabilizer except phosphite compounds derived from pentaerithritol.



⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-276842

⑮ Int. Cl.³

C 08 L 23/02
C 08 K 5/09
5/524

識別記号

KEP
KFM

庁内整理番号

7167-4J
7167-4J※

⑯ 公開 平成2年(1990)11月13日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全33頁)

⑰ 発明の名称 環状オレフィン系樹脂組成物

⑱ 特 願 平2-5584

⑲ 出 願 平2(1990)1月12日

優先権主張 ⑳ 平1(1989)1月12日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 平1-5457

㉓ 発 明 者 酒 井 英 紀 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉔ 発 明 者 笠 井 徹 志 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉕ 発 明 者 河 本 圭 司 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉖ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉗ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

環状オレフィン系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 脂環構造を有するオレフィン系重合体を

50重量%以上含む熱可塑性樹脂と、

該熱可塑性樹脂100重量部に対して、

ペンタエリスリトールから誘導されるホスファ

イト化合物を除く有機ホスファイト系安定剤:

0.01~5重量部とからなることを特徴とする環

状オレフィン系樹脂組成物。

(2) 脂環構造を有するオレフィン系樹脂を

50重量%以上含む熱可塑性樹脂と、

該熱可塑性樹脂100重量部に対して、

ペンタエリスリトールから誘導されるホスファ

イト化合物を除く有機ホスファイト系安定剤:

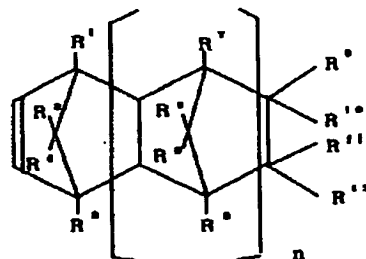
0.01~5重量部、

および

高級脂肪酸金属塩: 0.01~1重量部

とからなることを特徴とする環状オレフィン系樹脂組成物。

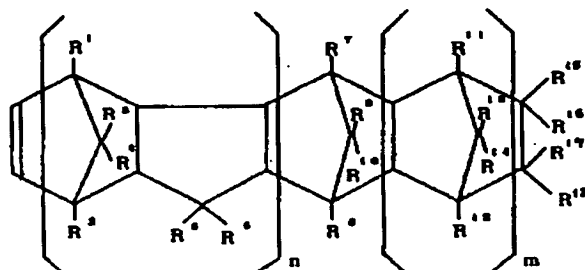
(3) 脂環構造を有するオレフィン系樹脂が
次式[1]、[2]または[3-a]のいずれかの
式で表される化合物から誘導される繰り返し単位
を有していることを特徴とする請求項第1項もし
くは第2項記載の環状オレフィン系樹脂組成物:



... [1]

(ただし、上記式[1]において、nは0もし
くは正の整数であり、R¹~R¹²は、それぞれ独立
に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表
わす。さらに、R⁹~R¹²は、互いに結合して環

または多環の基を形成していてもよく、この環が架橋構造を有していてもよい。さらにこの単環または多環の基が二重結合を有していてもよい。また、これらの環が組み合わされた基であってもよい)。



... [I]

(ただし、上記式 [I] において、 n は 0 または 1 であり、 m は 0 または正の整数であり、

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

$R^{11} \sim R^{20}$ は、互いに結合して単環または多環

R^0 と R^0 とは、炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基を介して結合していてもよく、また何の基も介さずに直接結合していてもよい)。

(4) 熱可塑性樹脂が、脂環構造を有するオレフィン系樹脂 50 重量% 以上と軟質重合体 50 重量% 以下とからなり、かつ該軟質重合体が

環状オレフィンから誘導された繰り返し単位を有する軟質重合体

α-オレフィン系共重合体

α-オレフィン・ジエン系共重合体

芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体

および

イソブチレンまたはイソブチレン・共役ジエンからなる軟質重合体または共重合体

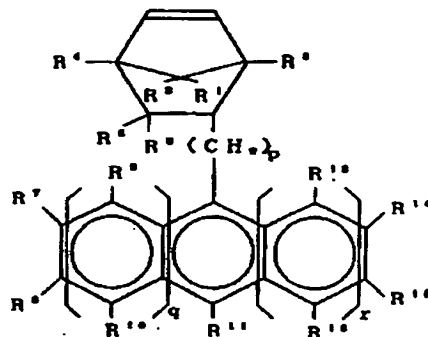
よりなる群から選ばれる少なくとも一種類の軟質重合体であることを特徴とする請求項第 1 項もしくは第 2 項記載の環状オレフィン系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

の基を形成していてもよく、かつ該単環または多環の基が二重結合を有していてもよく、

また、 R^{11} と R^{11} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい)。



... [II-a]

(ただし、上記式 [II-a] において、 p は、0 または 1 以上の整数であり、 q および r は、0、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびアルコキシ基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、 R^0 と R^0 または

本発明は、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、剛性、寸法安定性、耐衝撃性に優れるとともに耐熱老化性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物に関する。さらに本発明は上記のような特性を有するとともに、透明性に優れた樹脂成形体、例えば光学用部材を製造するのに適した環状オレフィン系の樹脂組成物に関する。

発明の技術的背景

汎用樹脂として広く利用されているポリオレフィン系樹脂は、耐熱性、耐溶剤性および誘電特性に優れている。このような優れた特性を有するポリオレフィン樹脂に関して、さらに耐熱性、剛性、寸法安定性および耐衝撃性等の特性を改良した樹脂として本出願人は、新規な脂環構造を有する樹脂としてエチレンと嵩高な環状オレフィンとから形成される環状オレフィンランダム共重合体について提案している(例えば特開昭 60-168708 号、同 61-120816 号公報参照)。さらに、この環状オレフィンランダム共重合体の耐衝撃性を改良する方法として、環状オレフィンランダム共重合体に特定

の重合体をブレンドする方法について提案している(例えば 開平1-163236号、同1-163241号公報照)。

このような樹脂組成物は、通常の使用態様においては優れた特性を有しているが、組成物の主成分が脂環構造を有するオレフィン樹脂であるため、過酷な条件下においては、脂環構造部分、すなわち環状オレフィンから誘導される繰り返し単位部分が酸化され易い。このため、このような樹脂組成物を、例えば高温下に長時間放置すると、環状オレフィンランダム共重合体のような脂環構造を有するオレフィン系樹脂が本質的に有している優れた特性が徐々に低下するという問題があった。

また、従来から使用されていたガラスに代わり、合成樹脂を用いて光学レンズ、光ディスク用基板および光ファイバーなどの光学用部材を製造することが多くなってきている。

このような合成樹脂を用いて製造される光学用部材においては、透明性、剛性および衝撃強度などの特性が高いレベルにあることが望ましい。

して特定形状の成形体を製造する場合、成形性を向上させるためには樹脂の粘度が低いことが望ましく、通常は樹脂温度を高くして樹脂の粘度を低下させる方法が採られている。また、射出成形により厚さの薄い成形体を製造する際には、射出成形機内における樹脂の滞留時間が長くなるので、樹脂の加熱時間が長くなる。さらに、金型内で肉厚の薄い部分を樹脂が高速で通過する際には、樹脂に機械的な剪断応力がかかり、かつ局部的に発熱することがある。

他方、押出し成形法を利用してフィラメントを製造する場合には、生産性を考慮すると高速で紡糸することが望ましい。そして高速で紡糸するためには、樹脂温度を高くして樹脂粘度を低くすることが必要である。さらに、上記のようにして高速で紡糸する場合には、樹脂に機械的な剪断力がかかることがある。

上記のような外部からの加熱あるいは機械的な剪断力などによる内部発熱などにより、樹脂は、成形時に長時間高温条件下に晒されることになり、

このような特性を有する光学用部材を製造するための樹脂としては、従来からポリメタクリレート、ポリカーボネートおよびポリ-4-メチルペンテン-1などの透明樹脂が使用されているが、本発明者は、脂環構造を有するオレフィン樹脂、たとえばエチレンのような鎖状オレフィンと環状オレフィンとのランダム共重合体を含む熱可塑性樹脂が、光学的な用途に使用する合成樹脂として基本的に適していることを見出した。たとえばプラスチックレンズあるいは光ディスク基板などの光学用部材は、上記のような鎖状オレフィンと環状オレフィンとのランダム共重合体を射出成形法を利用して成形することにより製造することができ、またたとえば光ファイバーなどは、上記のランダム共重合体を押出し成形法を利用して成形することにより製造することができる。このようにして製造された光学用部材は、基本的に優れた透明性を有すると共に、剛性および衝撃強度などの特性も優れている。

ところで、一般に、上記のような成形法を利用

このような条件下における成形の際に樹脂が熱分解あるいは熱劣化をうけて、得られる成形体が着色し、透明性が低下する。

一般に、成形時における樹脂の熱分解あるいは熱劣化を防止する方法としては、樹脂中に耐熱安定剤を配合する方法が採られている。この方法は、一般に使用されている樹脂成形体の製造には有効な方法であり、この方法を採用することにより、成形時における樹脂の熱分解あるいは熱劣化を防止することができるので、一般的な樹脂成形体には差し支えない程度に成形体の着色あるいは透明性の低下などを防止することができる。

ところが、光学用部材のように非常に高い透明性が要求される分野においては、成形体の透明性が非常に重要な要素になるため、従来から利用されている上記のような一般的な樹脂に対する熱分解防止方法あるいは熱劣化防止方法をそのまま採用したとしても、加熱の際にわずかに生じた樹脂の焼けこげなどが混入して成形体が着色し、さらには安定剤自体が酸化着色物となり、成形体が着

色し、光学用部材の透明性が低下する。また、成形時の樹脂の熱分解あるいは熱劣化によって微細なボイドなどが発生することがあり、良好な特性を有する光学用部材を製造することはできない。

殊に、鎖状オレフィンと環状オレフィンとのランダム共重合体は、分子内に脂環構造部分を有するため、この部分の熱分解などによって共役二重結合が形成されやすく、通常のポリオレフィンと比較すると非常に着色しやすいことが判明した。さらに、このような共役二重結合が形成されると、短波長の光線の透過率が低下し、その影響が可視領域にも及んで光学用部材の用途も限定されるとの問題点がある。

本発明者は、このような光学用部材などのように透明性を必要とする樹脂成形体における熱分解あるいは熱劣化を防止するための添加剤について、種々の提案を行なっている。

たとえば、透明熱可塑性樹脂に、 β -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル基を有するフェノール系酸化物を2種以上配合し

しかしながら、光学レンズおよび光ファイバーなどの光学用部材は、上記光ディスク基板などよりもさらに高い透明性を必要とするため、上記の公報あるいは明細書などに記載されているフェノール系酸化剤を用いた酸化防止技術を利用したとしても、透明性の高い光学レンズおよび光ファイバーなどの光学用部材を得ることができないことが判明した。

このように脂環構造を有するオレフィン系重合体、たとえば鎖状オレフィンと環状オレフィンとのランダム共重合体に、従来から用いられている安定剤を配合したとしても、光学レンズおよび光ファイバーのような非常に高い透明性を必要とする光学用部材などを製造することは困難であった。

また、上記のような脂環構造を有するオレフィン系重合体、たとえば鎖状オレフィンと環状オレフィンとのランダム共重合体を製造する際にチーグラ触媒のような塩素原子を含む触媒を使用すると、得られる共重合体中に塩素原子を含む触媒が残存することがあり、このような触媒成分が成

た光学用透明基板（特開昭63-14101号公報参照）、透明熱可塑性樹脂に、エステル部を構成するアルキル基の炭素数が10以下である β -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルアルキルエステルを配合した光学用透明基板（特開昭63-15201号公報参照）、

透明熱可塑性樹脂に、シクロアルキル基を有するフェノール系酸化防止剤を配合した光学用透明基板（特開昭63-23101号公報参照）、

熱可塑性樹脂に、フェノール系酸化防止剤および3価以上の多価アルコールのアルコール性水酸基の一部がエステル化された多価アルコール脂肪族エステルを配合した基板を有する光ディスク（特願昭62-110630号明細書参照）がある。

このようなフェノール系酸化防止剤は、ポリオレフィンあるいは鎖状オレフィンと環状オレフィンとのランダム重合体などに対して優れた酸化防止効果を有するため、このような酸化防止剤を配合した熱可塑性樹脂を用いて成形された光ディスク基板は、良好な透明性を有する。

成形時に分解して塩素ガスが発生し、この塩素ガスによって成形装置内が腐蝕することがある。このようにして発生した成形装置内の腐蝕物、すなわち錆の混入によっても光学用部材が着色し、透明性が低下するとの問題点がある。

発明の目的

本発明は上記従来技術に伴う問題点を解消しようとするものであって、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、剛性、寸法安定性および耐衝撃性等の特性に優れると共に、耐熱老化性にも優れた樹脂組成物を提供することを目的としている。

また、本発明は、例えば光学用部材のように透明度が必要な樹脂成形体を成形する際に着色することがなく、フィッシュ・アイや小さなかたまり、泡などの発生がなく、優れた透明性を有する樹脂成形体を製造することが出来る樹脂組成物を提供することを目的としている。

さらに本発明は、チーグラ触媒のような塩素原子を含む触媒を使用して得られた熱可塑性樹脂を使用した場合であっても、着色およびフィッシ

エ・アイや小さなかたまり、泡などの発生がなく、透明性が低下することがない樹脂成形体を製造することができる樹脂組成物を提供することを目的としている。

また、本発明は、光学用途以外の工業的用途においても、耐熱老化性に優れた樹脂組成物を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係る第1の環状オレフィン系樹脂組成物は、脂環構造を有するオレフィン系重合体を50重量%以上含む熱可塑性樹脂と、該熱可塑性樹脂100重量部に対して、

ペンタエリスリトールから誘導されるホスファイト化合物を除く有機ホスファイト系安定剤：0.01～5重量部とからなることを特徴としている。

さらに、本発明に係る第2の環状オレフィン系樹脂組成物は、脂環構造を有するオレフィン系樹脂を50重量%以上含む熱可塑性樹脂と、該熱可塑性樹脂100重量部に対して、

質重合体が使用される。

このように軟質重合体を配合することにより、非常に機械的強度の高い成形体を製造することができる樹脂組成物を提供することができる。

本発明の環状オレフィン系樹脂組成物は、上記のような安定剤を含むため、成形時に樹脂が焼けこげることが少なく、さらにオレフィン系重合体の分子中にある脂環構造部分の酸化により共役二重結合が形成されることが少ない。従って、本発明の樹脂組成物を用いて、例えば光学用部材のような高い透明性が要求される成形体を製造すると、得られる成形体の着色が少ないと共に、脂環構造を有するオレフィン系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物が本質的に有している透明性が成形時に損なわれることがない。

また、チーグラー触媒のように塩素原子を含む触媒を用いて調製された樹脂を含む、熱可塑性樹脂を使用する場合であっても、成形機内に錆が発生することがなく、したがって、本発明の樹脂組成物を用いることにより、錆の混入による光学用

ペンタエリスリトールから誘導されるホスファイト化合物を除く有機ホスファイト系安定剤：

0.01～5重量部

および

高級脂肪酸金属塩：0.01～1重量部

とからなることを特徴としている。

さらに、上記の熱可塑性樹脂が、脂環構造を有するオレフィン系樹脂50重量%以上と軟質重合体50重量%以下とから形成されていてもよい。ここで該軟質重合体としては、

環状オレフィンから誘導された繰り返し単位を有する軟質重合体、

α-オレフィン系共重合体、

α-オレフィン・ジエン系共重合体、

芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体、

および

イソブチレンまたはイソブチレン・共役ジエンからなる軟質重合体または共重合体、

よりなる群から選ばれる少なくとも一種類の軟

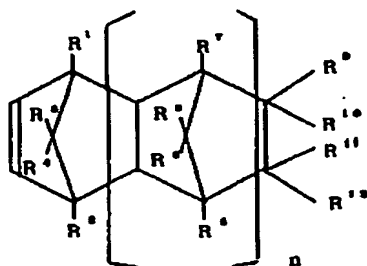
部材の着色および透明性の低下などを防止することができる。

発明の具体的説明

以下本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物について具体的に説明する。

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物を構成する樹脂は、脂環構造を有するオレフィン系重合体を含む熱可塑性樹脂である。

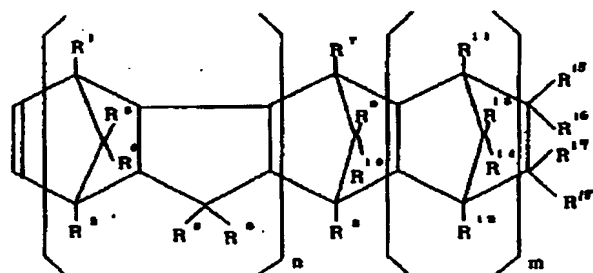
脂環構造を有するオレフィン系重合体は、たとえば、触媒の存在下に、液相中でオレフィンと、下記式〔I〕で表される環状オレフィンを共重合させることにより得ることができる。



… [I]

ただし、上記式 [I] において、 n は 0 もしくは正の整数であり、 $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表わす。さらに、 $R^9 \sim R^{12}$ は、互いに結合して単環または多環の基を形成していてもよく、この環が架橋構造を有していてもよい。さらにこの単環または多環の基が二重結合を有していてもよい。またこれらの環が組み合わされた基であってもよい。

すなわち、上記 $R^9 \sim R^{12}$ が共同して、例えば以下に記載するような多環あるいは単環の基を形成していてもよい。



… [II]

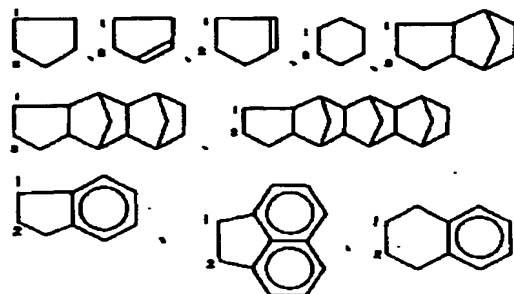
ただし、上記式 [II] において、 n は 0 または 1 であり、 m は 0 または正の整数であり、

$R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

$R^{13} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環の基を形成していてもよく、かつ該単環または多環の基が二重結合を有していてもよく、

また、 R^{13} と R^{14} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。

また、本発明において、脂環構造を有するオレ

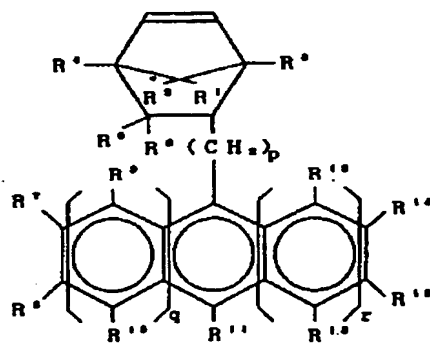


なお、上記式において、1 および 2 を付した炭素原子は、式 [I] において、 $R^9 \sim R^{12}$ で表される基が結合している脂環構造の炭素原子を表す。さらに、これらの基はメチル基等の置換基を有していてもよい。

さらに、 R^9 と R^{11} とで、あるいは R^{13} と R^{15} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。さらに、 $R^9 \sim R^{12}$ にエステル基などが入ってもかまわない。

このような環状オレフィンの内、好ましい例としては、たとえば次式 [III] で示される環状オレフィンを挙げることができる。

フィン系重合体を調製する際の原料として使用される環状オレフィンは、次式 [III-a] で表される化合物をも包含する。

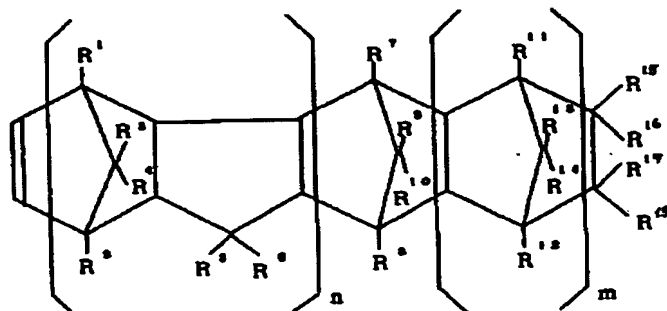


… [III-a]

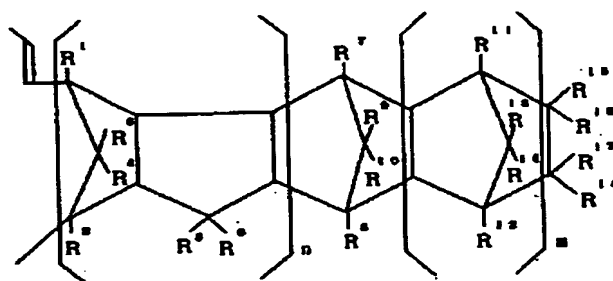
ただし、上記式 [III-a] において、 p は、0 または 1 以上の整数であり、 q および r は、0、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基及びアルコキシ基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、 R^9 (または R^{13}) と R^{10} (または R^{14}) とは、炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基を介して結合していてもよく、また何の

基も介さずに直接結合していてもよい

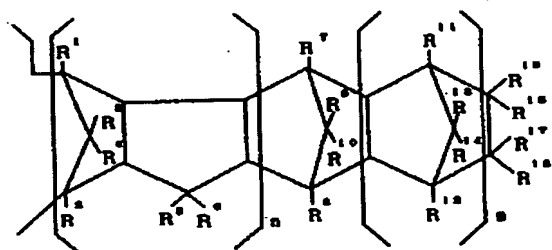
また、脂環構造を有するオレフィン系重合体は、たとえば式〔Ⅰ〕、あるいは好ましくは式〔Ⅱ〕または式〔Ⅲ-a〕で表される環状オレフィンを単独あるいは共存下に下記式で示すように開環重合させることにより得られる開環重合体あるいは開環共重合体であってもよい。さらに、本発明においては、上記のような開環重合体あるいは開環共重合体中に存在する二重結合の少なくとも一部を水素化することによって得られる水添物をも使用することができる。



↓ 開環重合



↓ 水素化



上記式〔Ⅰ〕、あるいは式〔Ⅱ〕または式〔Ⅲ-a〕で表わされる環状オレフィンは、シクロペンタジエン類と対応するオレフィン類、あるいは環状オレフィン類とをディールス・アルダー反応により縮合させることにより容易に製造することができる。

本発明において使用される上記式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕あるいは〔Ⅲ-a〕で表わされる環状オレフィンとしては、具体的には

ビスシクロ〔2,2,1〕ヘプト-2-エン誘導体

テトラシクロ〔4,4,0,1^{2,5},1^{3,6}〕-3-ドデセン誘導体

ヘキサシクロ〔6,6,1,1^{2,5},1^{3,6},0^{2,7},0^{4,11}〕

-4-ヘプタデセン誘導体

オクタシクロ〔8,8,0,1^{2,5},1^{3,6},1^{4,11},1^{5,12},0^{2,7},0^{4,11}〕-5-ドコセン誘導体

ペンタシクロ〔6,6,1,1^{2,5},0^{2,7},0^{4,11}〕-4-ヘキサデセン誘導体

ヘプタシクロ-5-イコセン誘導体

ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体

トリシクロ〔4,3,0,1^{2,5}〕-3-デセン誘導体

トリシクロ〔4,3,0,1^{2,5}〕-3-ウンデセン誘導体

ペンタシクロ〔6,5,1,1^{2,5},0^{2,7},0^{4,11}〕-4-ペンタデセン誘導体

ペンタシクロペンタデカジエン誘導体

ペンタシクロ〔4,7,0,1^{2,5},0^{2,7},1^{3,12}〕-3-ペン

テアセン誘導体

ペンタシクロ [7, 8, 0, 1^{2,3}, 0^{2,3}, 1^{2,3,17}, 0^{1,10}, 1^{10,18}]-4-エイコセン誘導体

および

ノナシクロ [9, 10, 1, 1, 4, 7, 0^{2,3}, 0^{2,10}, 0^{2,11}, 1^{12,20}, 0^{14,19}, 1^{15,18}]-5-ペンタコセン誘導体を挙げることができる。

以下にこのような化合物の具体的な例を示す。



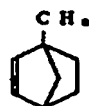
ビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン



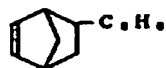
6-メチルビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン



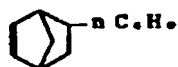
5, 6-ジメチルビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン



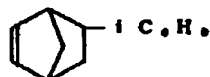
1-メチルビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン



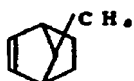
6-エチルビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン



6-n-プロチルビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン



6-イソプロチルビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン

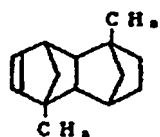


7-メチルビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン

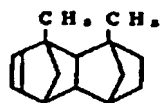
などのようなビシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン誘導体:



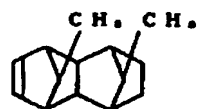
テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,18}]-3-ドデセン



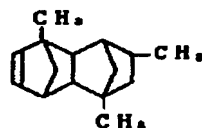
5, 10-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,18}]-3-ドデセン



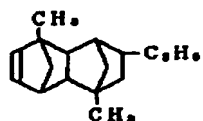
2, 10-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,18}]-3-ドデセン



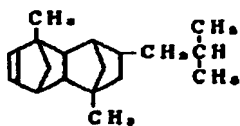
11, 12-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,18}]-3-ドデセン



2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,18}]-3-ドデセン



9-エチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,18}]-3-ドデセン

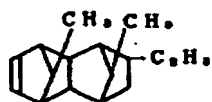


9-イソプロチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,18}]-3-ドデセン

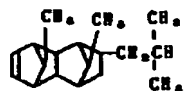


9, 11, 12-トリメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,3}, 1^{7,18}]-3-ドデセン

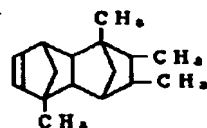
特開平2-276842 (9)



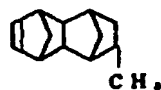
9-エチル-11,12-ジメ
チルテトラシクロ [4,4,
0,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ド
アセン



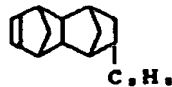
9-イソブチル-11,12
-ジメチルテトラシクロ
[4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]-3
-ドアセン



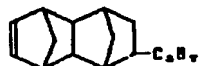
5,8,9,10-テトラメチ
ルテトラシクロ [4,4,0
,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドア
セン



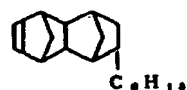
8-メチルテトラシク
ロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]
-3-ドアセン



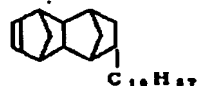
8-エチルテトラシク
ロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]
-3-ドアセン



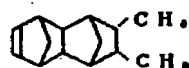
8-プロピルテトラシ
クロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドアセン



8-ヘキシルテトラシ
クロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドアセン



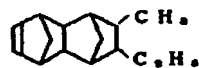
8-ステアリルテトラ
シクロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドアセン



8,9-ジメチルテトラ
シクロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドアセン



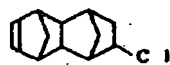
8-シクロヘキシルテ
トラシクロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドアセン



8-メチル-9-エチルテ
トラシクロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドアセン



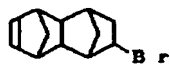
8-イソブチルテトラ
シクロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドアセン



8-クロロテトラシク
ロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]
-3-ドアセン



8-ブチルテトラシク
ロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]
-3-ドアセン



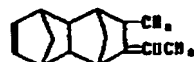
8-ブロモテトラシク
ロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]
-3-ドアセン



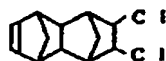
8-エチリデンテトラ
シクロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドアセン



8-フルオロテトラシ
クロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドアセン

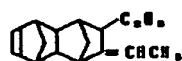


8,9-ジクロロテトラ
シクロ [4,4,0,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドアセン

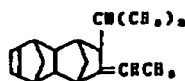


8-エチリデン-9-メチ
ルテトラシクロ [4,4,0
,1^{2,6},1^{7,10}]-3-ドアセ
ン

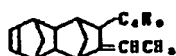
特開平2-276842 (10)



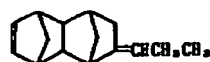
8-エチリデン-9-エチル
テトラシクロ [4, 4, 0
, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰]-3-ドデセ
ン



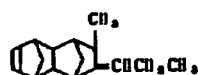
8-エチリデン-9-イソ
プロピルテトラシクロ
[4, 4, 0, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰]-3
-ドデセン



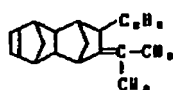
8-エチリデン-9-ブチ
ルテトラシクロ [4, 4, 0
, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰]-3-ドデセ
ン



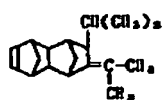
8-n-プロピリデンテ
トラシクロ [4, 4, 0, 1²・
⁵, 1⁷・¹⁰]-3-ドデセン



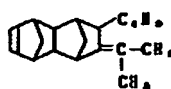
8-n-プロピリデン-9
-メチルテトラシクロ
[4, 4, 0, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰]-3
-ドデセン



8-イソプロピリデン
-9-エチルテトラシクロ
[4, 4, 0, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰]-3
-ドデセン



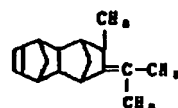
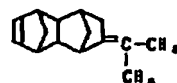
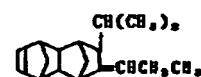
8-イソプロピリデン
-9-イソプロピルテトラ
シクロ [4, 4, 0, 1²・⁵, 1⁷
・¹⁰]-3-ドデセン



8-イソプロピリデン
-9-ブチルテトラシクロ
[4, 4, 0, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰]-3
-ドデセン

などのテトラシクロ [4, 4, 0, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰]-3-ドデセ
ン誘導体;

(以下余白)



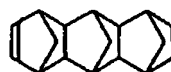
8-n-プロピリデン-9
-エチルテトラシクロ
[4, 4, 0, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰]-3
-ドデセン

8-n-プロピリデン-9
-イソプロピルテトラシ
クロ [4, 4, 0, 1²・⁵, 1⁷
・¹⁰]-3-ドデセン

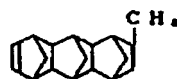
8-n-プロピリデン-9
-ブチルテトラシクロ
[4, 4, 0, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰]-3
-ドデセン

8-イソプロピリデン
テトラシクロ [4, 4, 0, 1
・⁵, 1⁷・¹⁰]-3-ドデセン

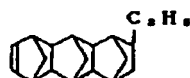
8-イソプロピリデン
-9-メチルテトラシクロ
[4, 4, 0, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰]-3
-ドデセン



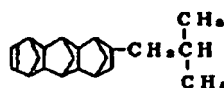
ヘキサシクロ [6, 6, 1
, 1²・⁵, 1¹⁰・¹³, 0²・⁷, 0⁸
・¹⁴]-4-ヘプタデセン



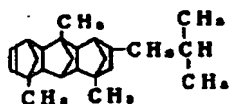
12-メチルヘキサシク
ロ [6, 6, 1, 1²・⁵, 1¹⁰・¹³,
0²・⁷, 0⁸・¹⁴]-4-ヘプタ
デセン



12-エチルヘキサシク
ロ [6, 6, 1, 1²・⁵, 1¹⁰・¹³,
0²・⁷, 0⁸・¹⁴]-4-ヘプタ
デセン



12-イソブチルヘキサ
シクロ [6, 6, 1, 1²・⁵, 1
¹⁰・¹³, 0²・⁷, 0⁸・¹⁴]-4-
ヘプタデセン

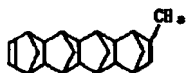


1,6,10-トリメチル-
12-イソプチルヘキサシ
クロ [6,6,1,1^{2,0},1^{2,0},
1^{2,0},0^{2,1},0^{2,1}]-4-ヘプ
タデセン

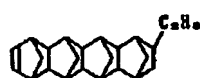
などのヘキサシクロ [6,6,1,1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},0^{2,1},0^{2,1}]-4-ヘプタデセン誘導体:



オクタシクロ [8,8,0,
1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},
0^{2,1},0^{2,1}]-5-
ドコセン

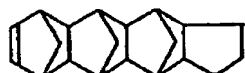


15-メチルオクタシク
ロ [8,8,0,1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},
1^{2,0},1^{2,0},0^{2,1},0^{2,1}]-5-
ドコセン

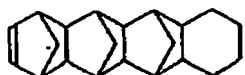


15-エチルオクタシク
ロ [8,8,0,1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},
1^{2,0},1^{2,0},0^{2,1},0^{2,1}]-5-
ドコセン

などのオクタシクロ [8,8,0,1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},0^{2,1},0^{2,1}]-5-ドコセン誘導体:

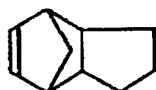


ヘプタシクロ [8,7,0,
1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},0^{2,1},
0^{2,1}]-5-イコセン

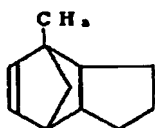


ヘプタシクロ [8,7,0,
1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},1^{2,0},0^{2,1},
0^{2,1}]-5-ヘンエイ
コセン

などのヘプタシクロ-5-イコセン誘導体あるいはヘ
プタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体:

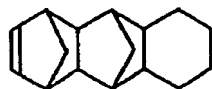


トリシクロ [4,3,0,1^{2,0},
1^{2,0}]-3-デセン

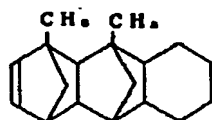


2-メチルトリシクロ
[4,3,0,1^{2,0},1^{2,0}]-3-デセン

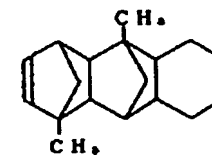
2,10,0^{2,1},0^{2,1},0^{2,1}]-5-ドコセン誘導体:



ペンタシクロ [6,6,1,
1^{2,0},0^{2,1},0^{2,1}]-4-
ヘキサデセン



1,3-ジメチルペンタ
シクロ [6,6,1,1^{2,0},0^{2,1},
0^{2,1},0^{2,1}]-4-ヘキサデ
セン

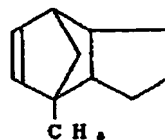


1,6-ジメチルペンタ
シクロ [6,6,1,1^{2,0},0^{2,1},
0^{2,1},0^{2,1}]-4-ヘキサデ
セン



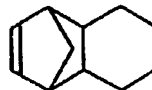
15,16-ジメチルペン
タシクロ [6,6,1,1^{2,0},
0^{2,1},0^{2,1},0^{2,1}]-4-ヘキサ
デセン

などのペンタシクロ [6,6,1,1^{2,0},0^{2,1},0^{2,1},0^{2,1}]-4-ヘキサデセン誘導体:

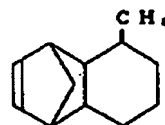


5-メチルトリシクロ
[4,3,0,1^{2,0},1^{2,0}]-3-デセン

などのトリシクロ [4,3,0,1^{2,0},1^{2,0}]-3-デセン誘導体:

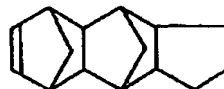


トリシクロ [4,4,0,1^{2,0},
1^{2,0}]-3-ウンデセン

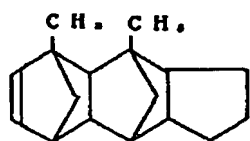


10-メチルトリシク
ロ [4,4,0,1^{2,0},1^{2,0}]-3-ウン
デセン

などのトリシクロ [4,4,0,1^{2,0},1^{2,0}]-3-ウンデセン誘導体:



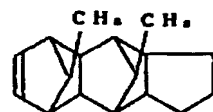
ペンタシクロ [6,5,1,
1^{2,0},0^{2,1},0^{2,1}]-4-
ペンタデセン



1,3-ジメチル-ペンタ
シクロ [6, 5, 1, 1², 0, 0²
・7, 0³, 1³]-4-ペンタデ
セン

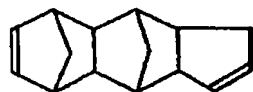


1,6-ジメチルペンタ
シクロ [6, 5, 1, 1², 0, 0²
・7, 0³, 1³]-4-ペンタデ
セン



14,15-ジメチルペン
タシクロ [6, 5, 1, 1², 0,
0²・7, 0³, 1³]-4-ペンタ
デセン

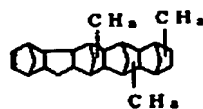
などのペンタシクロ [6, 5, 1, 1², 0, 0²・7, 0³, 1³]-4-
ペンタデセン誘導体:



などのジエン化合物:



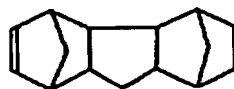
ノナシクロ [9, 10, 1,
1²・7, 0²・9, 0²・1², 0²
・21, 1¹², 2¹², 0¹⁴, 1¹³, 1¹³
・1¹³]-5-ペンタコセン



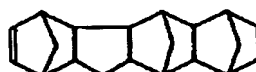
トリメチル置換ノナ
シクロ [9, 10, 1, 1²・7,
0²・9, 0²・1², 0²・21, 1¹²
・2¹², 0¹⁴, 1¹³, 1¹³]
-5-ペンタコセン

などのノナシクロ [9, 10, 1, 1²・7, 0²・9, 0²・1², 0²
・21, 1¹², 2¹², 0¹⁴, 1¹³, 1¹³]-5-ペンタコセン誘導
体を挙げる事ができる。

・ (以下余白)



などのペンタシクロ [4, 7, 0, 1²・9, 0³, 1³, 1³, 1³]
-3-ペンタデセン誘導体:



などのヘプタシクロ [7, 8, 0, 1²・9, 0²・7, 1¹⁰・17, 0
11・1¹⁰, 11¹⁰, 1¹⁰]-4-エイコセン誘導体:

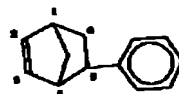
ペンタシクロ [4, 7,
0, 1²・9, 0³, 1³, 1³, 1³]
-3-ペンタデセン

メチル置換ペンタシ
クロ [4, 7, 0, 1²・9, 0³
1³, 1³, 1³]-3-ペンタデ
セン

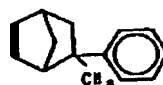
ヘプタシクロ [7, 8,
0, 1²・9, 0²・7, 1¹⁰・17, 0
11・1¹⁰, 11¹⁰, 1¹⁰]-4-エイ
コセン

ジメチル置換ヘプタ
シクロ [7, 8, 0, 1²・9, 0
2・7, 1¹⁰・17, 0¹¹, 1¹⁰, 1¹⁰
2・1¹⁰]-4-エイコセン

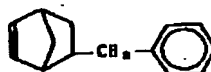
そして、さらには



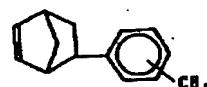
5-フェニル-ビシクロ [2, 2,
1]ヘプト-2-エン



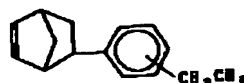
5-メチル-5-フェニル-ビシ
クロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン



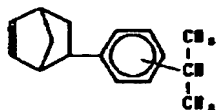
5-ベンジル-ビシクロ [2, 2,
1]ヘプト-2-エン



5-トリル-ビシクロ [2, 2, 1
]ヘプト-2-エン



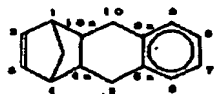
5-(エチルフェニル)-ビシ
クロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン



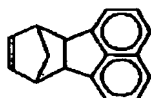
5-(イソプロピルフェニル)
)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト
-2-エン



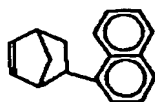
1,4-メタノ-1,1a,4,4a-テ
トラヒドロフルオレン



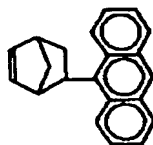
1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10,
10a-ヘキサヒドロアントラ
セン



シクロペンタジエン-アセ
ナフチレン付加物



5-(α -ナフチル)-ピシクロ
[2,2-1]ヘプト-2-エン



5-(アセトラセニル)-ピシ
クロ [2.2.1]ヘプト-2-エン

を挙げることができる。

本発明において、上記の式〔Ⅰ〕、式〔Ⅱ〕あるいは式〔Ⅲ-a〕で表わされる環状オレフィン化合物と共重合して脂環構造を有する共重合体を構成する單量体は、オレフィン化合物であり、本発明においては、オレフィン化合物としては、通はエチレンを用いる。ただし、本発明で用いられる脂環構造を有する共重合体においては、オレフィン化合物としてエチレンの他に、他のオレフィン化合物を共重合させることもできる。本発明において、エチレンおよび上記の式〔Ⅰ〕、式〔Ⅱ〕あるいは式〔Ⅲ-a〕で表わされる環状オレフィン

化合物と共重合させることができる他のオレフィン化合物の例としては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素原子数が3～20の α -オレフィン；

シクロペンテン、シクロヘキセン、8-メチルシクロヘキセン、シクロオクテンおよび3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン;

1, 4-ヘキサジエン、 4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、
5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、 1, 7-オクタジエン、
ジシクロペンタジエン、 5-エチリデン-2-ノルボル
ネンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役
ジエン類；

ノルボルネン-2, 5-メチルノルボルネン-2, 5-
エチルノルボルネン-2, 5-イソプロピルノルボル
ネン-2, 5-n-ブチルノルボルネン-2, 5-1-ブチル
ノルボルネン-2, 5, 6-ジメチルノルボルネン-2,
5-クロロノルボルネン-2, 2-フルオロノルボルネ

ン-2および5,6-ジクロロノルボルネン-2などのノルボルネン類などを挙げることができる。

これらの他のオレフィン、単独で、あるいは組合わせて使用することができる。

上記のエチレンなどのオレフィンと式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕あるいは式〔Ⅲ-a〕で表わされる環状オレフィンとの反応は、通常は、炭化水素溶媒中で行なわれる。

本発明において用いられる炭化水素溶媒としては、たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタンおよび灯油などの脂肪族炭化水素；

シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素:

ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げる事ができる。さらに脂環構造を有するオレフィン系重合体の調製の際に使用した重合性不飽和單量体のうちで反応温度において液体である化合物を反応溶媒として用いることもできる。

これらの溶媒は単独で、あるいは組合わせて使

用することができる。

上記のオレフィンと式〔1〕あるいは式〔2〕で表わされる環状オレフィンとの反応の際に用いられる触媒としては、反応溶媒として用いられる炭化水素溶媒に可溶性のバナジウム化合物および有機アルミニウム化合物からなる触媒が用いられる。

本発明において、触媒として用いられるバナジウム化合物としては、

式 $VO(OR)aXb$ 若しくは

式 $V(OR)cXd$ で表わされる化合物を挙げることができる。

ただし、上記の式において、Rは炭化水素基であり、Xは、ハロゲン原子であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ の関係を有する。

さらに本発明において、上記式で表わされるバナジウム化合物は、電子供与体付加物であってもよい。

これらのバナジウム化合物の具体的な例として

供与体：

アンモニア、アミン、ニトリルおよびイソシアネートなどの含窒素電子供与体を挙げることができる。

このような電子供与体として用いることができる化合物の具体的な例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルアルコール、クミルアルコールおよびイソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1～18のアルコール類；

フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノールおよびナフトールなどの炭素数6～20のフェノール類（これらのフェノール類は、低級アルキル基を有してよい）；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンお

は、

$VOCl_3$ 、

$VO(OC_2H_5)_3$ 、

$VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、

$VO(O-iso-C_4H_9)_3$ 、

$VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、

$VO(OC_2H_5)_2$ 、

$VOBn$ 、

VCl_4 、

$VOCl_2$ 、

$VO(O-n-C_4H_9)_2$ 、

$VCl_3 \cdot 2O(C_2H_5)_2OH$

などのバナジウム化合物を挙げることができる。これらのバナジウム化合物は単独で、あるいは組合わせて使用することができる。

また、バナジウム化合物と付加物を形成する電子供与体の例としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物およびアルコキシシランなどの含酸素電子

およびベンゾキノノンなどの炭素数3～15のケトン類；

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクタールアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒドおよびナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；

ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクタール、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、（メタ）アクリル酸メチル、ジクロル酢酸エチル、（メタ）アクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキサノールカルボン酸ジn-ヘ

キシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ α -ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド及び炭酸エチレンなどの炭素数2~30の有機酸エステル類；

アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイルクロリドおよびアニスルクロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類；

メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびアニソールおよびジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類；

酢酸アミド、安息香酸アミドおよびトルイル酸アミドなどの酸アミド類；

メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリンおよびテトラメチレンジアミンなどのアミン類；

(11) 式 $M^1A_3R^1$ 。

(ここで M^1 は Li、Na、K であり、 R^1 は前記と同じ意味である) で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、

などを挙げる事ができる。

前記の式 (1) で表わされる有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下に記載する化合物を挙げる事ができる。

式 $R^1A_3(OR^2)_{3-m}$ で表わされる化合物 (ここで R^1 及び R^2 は前記と同じ意味であり、 m は好ましくは $1.5 \leq m < 3$ の数である)。

式 $R^1A_3X_{3-m}$ で表わされる化合物 (ここで R^1 は前記と同じ意味であり、 X はハロゲン、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である)。

式 $R^1A_3H_{3-m}$ で表わされる化合物 (ここで R^1 は前記と同じ意味であり、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である)。

式 $R^1A_3(OR^2)_3X$ で表わされる化合物 (ここで R^1 および R^2 は前記と同じ、 X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 m

アセトニトリル、ベンゾニトリルおよびトルニトリルなどのニトリル類；

ケイ酸エチルおよびジフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシラン類などを挙げる事ができる。これらの電子供与体は、単独であるいは組合わせて使用することができる。

本発明で使用する有機アルミニウム化合物は、分子内に少なくとも1個の A_3 -炭素結合を有する化合物である。

本発明で使用する事ができる有機アルミニウム化合物の例としては、

(i) 式 $R^1A_3(OR^2)_3H_pX_q$ 。

(ここで R^1 および R^2 は炭素原子数、通常1~15個、好ましくは1~4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なってもよい、 X はハロゲン、 m は $0 \leq m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $m+n+p+q=3$ である) で表わされる有機アルミニウム化合物

および

$+n+q=3$ である)。

上記式 (1) で表わされる有機アルミニウム化合物の具体的な例としては、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムおよびトリイソプロピルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム類、ジエチルアルミニウムエトキシドおよびジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド類、

エチルアルミニウムセスキエトキシドおよびブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド類、

式 $R^1A_3(OR^2)_3$ などによって表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム類、

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリドおよびジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド類、

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリドおよびエチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウム

セスキハライド類

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリドおよびブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム類

ジエチルアルミニウムヒドリドおよびジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド類

エチルアルミニウムジヒドリドおよびプロピルアルミニウムジヒドリドなどのようにアルキルアルミニウムジヒドリドなどが部分的に水素化されたアルキルアルミニウム類

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリドおよびエチルアルミニウムエトキシプロミドなどのように部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム類を挙げることができる。

また、有機アルミニウム化合物は、たとえば酸素原子あるいは窒素原子を介して、2以上のアル

ミニウム原子が結合した有機アルミニウム化合物のように式(1)で表わされる化合物に類似する化合物であってもよい。このような化合物の具体的な例としては、

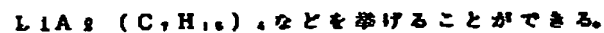
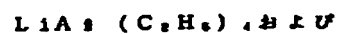


および



などを挙げるができる。

また、前記の式(11)で表わされる有機アルミニウム化合物の例としては、



これらの中では、特にアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライドまたはこれらの混合物を用いるのが好ましい。

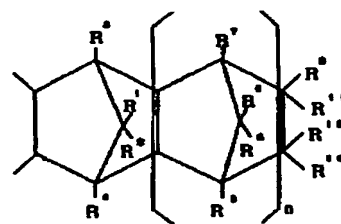
上記のパナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物の反応系における使用量のうちで、パナジウム化合物の使用量は、反応系におけるパナジウ

ム化合物濃度が、パナジウム原子として、通常は、0.01～5グラム原子/l、好ましくは0.05～3グラム原子/lの範囲内になるように設定される。また、有機アルミニウム化合物の使用量は、重合反応系内のパナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A₂/V)が、2以上、好ましくは2～50、特に好ましくは3～20の範囲内になるように設定される。

上記のような触媒を用いて得られる脂環構造を有するオレフィン系重合体は、通常、エチレンから誘導される繰返し単位を、99～1モル%、好ましくは98～2モル%の範囲内で含み、環状オレフィンから誘導される繰返し単位を1～99モル%、好ましくは2～98モル%の範囲内で含んでいる。また、エチレンなどのオレフィンから誘導される繰返し単位と環状オレフィンから誘導される繰返し単位とは、実質的に線状に配列している。

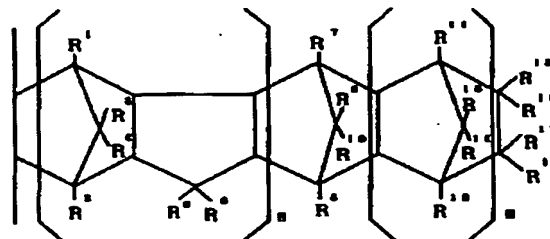
すなわち、上記のようにして得られた脂環構造を有するオレフィン系重合体は、脂環構造を構成

する繰返し単位が例えば次式【Ⅲ】あるいは次式【Ⅳ】で表わされる構造を有している。



…【Ⅲ】

ただし、上記式【Ⅲ】において、R¹～R¹²は、式【Ⅰ】におけるR¹～R¹²と同じ意味である。



…【Ⅳ】

ただし、上記式【Ⅳ】において、R¹～R¹²は、

式〔Ⅱ〕における $R^1 \sim R^{10}$ と同じ意味である。

このようにして得られた脂環構造を有するオレフィン系重合体は、通常、135℃のデカリン中で測定した極限粘度〔 η 〕が、0.005～2.0 dl/gの範囲内にあり、また、サーマル・メカニカル・アナライザーで測定した軟化温度（TMA）が、通常、20～220℃の範囲内にあり、さらに、ガラス転移温度（Tg）は、通常10～210℃の範囲内にあり、X線回折法によって測定した結晶化度は、通常5%以下である。

特に本発明においては、上記極限粘度〔 η 〕が0.3～2.0 dl/gの範囲内にあり、軟化温度（TMA）が、30～210℃の範囲内にあり、さらにガラス転移温度（Tg）が、20～200℃の範囲内にあり、結晶化度がほとんど0%である脂環構造を有するオレフィン系重合体を用いることにより、特に透明性の優れた成形体、例えば光学用部材を製造することができる。

上記のような極限粘度、軟化温度（TMA）、ガラス転移温度（Tg）および結晶化度は、たとえ

ば重合条件を変えることにより容易に制御することができる。

本発明において、上記のような脂環構造を有するオレフィン系重合体は、本発明の樹脂組成物を形成する熱可塑性樹脂中に50重量%以上、好ましくは60重量%以上、特に好ましくは70重量%以上含まれている。

本発明の樹脂組成物において、熱可塑性樹脂を構成する樹脂としては、特に高いレベルの透明性を必要とする場合には、上記のような脂環構造を有するオレフィン系重合体を単独で使用する事が好ましい。また、強度を賦与するためには、上記の環状オレフィン系重合体に軟質重合体を配合することができる。

本発明において使用される軟質重合体としては、

(i)環状オレフィンから誘導された繰り返し単位を有する軟質重合体、

(ii) α -オレフィン系共重合体、

(iii) α -オレフィン・ジエン系共重合体、

(iv)芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟

質共重合体

および

(v)イソブチレンまたはイソブチレン・共役ジエンからなる軟質重合体または共重合体を挙げることができる。

以下これらの軟質重合体について説明する。

環状オレフィンから誘導された繰り返し単位を有する軟質重合体 (i)

環状オレフィンから誘導された繰り返し単位を有する軟質重合体は、エチレンと、前記環状オレフィンと、 α -オレフィンとから形成される共重合体である。ここで α -オレフィンとしては、たとえば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数3～20の α -オレフィンを挙げる事ができる。これらの中では、炭素原子数3～20の α -オレフィンが好ましい。また、ノルボルネン、エチリデンノルボルネンおよびジシクロペンタジエン等の環状オレフィ

ン、環状ジエンも併せて使用することができる。

環状オレフィンから誘導される繰り返し単位を有する軟質重合体 (i) 中において、エチレンから誘導される繰り返し単位は、通常は40～99モル%、好ましくは50～90モル%、特に好ましくは75～90モル%の範囲内の量で含有されている。 α -オレフィンから誘導される繰り返し単位は、通常は1～45、好ましくは1～35モル%の範囲内の量で含有されている。また、環状オレフィンから誘導される繰り返し単位は、通常は1～40、好ましくは1～20モル%、好ましくは2～15モル%の範囲内の量で含有されている。

この軟質重合体 (i) において、エチレンから誘導される繰り返し単位、エチレン以外の α -オレフィンから誘導される繰り返し単位、および環状オレフィンから誘導される繰り返し単位は、ランダムに配列されており、かつこれらは実質的に線状に配列されている。この軟質重合体が、実質上線状構造を有しており、架橋構造を有していないことは、この共重合体が130℃のデカリンに完全に

溶解することによって確認することができる。

この環状オレフィンから誘導される繰り返し単位を有する軟質重合体(1)は、前記の環状オレフィン系重合体とは異なり、ガラス転移温度 (T_g) が通常は0℃以下、好ましくは-10℃以下であり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常は0.01~10 dl/g、好ましくは0.08~7 dl/gである。この軟質重合体(1)はX線回折法により測定した結晶化度が、通常は0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲内にある。

この軟質重合体(1)は、特開昭60-168708号、同61-120816号、同61-115912号、同61-115916号、同61-271308号、同61-272216号、および同62-252406号等の各公報に、本出願人が提案した方法に従い適宜に条件を選択して製造することができる。

α-オレフィン系共重合体(11)

本発明において軟質重合体として使用されるα-オレフィン系共重合体(11)は、少なくとも2種のα-オレフィンからなり、非晶性ないし低結晶性の

フィンとして炭素数4以上のα-オレフィンを使用する場合には、通常は50/50~95/5、好ましくは80/20~95/5である。

プロピレン・α-オレフィン共重合体を構成するα-オレフィンとは、通常は、炭素数4~20のα-オレフィンであり、具体的な例としては、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの混合物が挙げることができる。この内、特に炭素数4~10のα-オレフィンが好ましい。

上記のようなプロピレン・α-オレフィン共重合体においては、プロピレンから誘導される繰り返し単位とα-オレフィンから誘導される繰り返し単位とのモル比(プロピレン/α-オレフィン)は、α-オレフィンの種類によっても異なるが、通常は50/50~95/5である。上記モル比は、α-オレフィンが炭素数5以上のα-オレフィンである場合には、80/20~95/5であることが好ましい。

また、このα-オレフィン系軟質重合体の130

共重合体である。具体的な例としては、エチレン・α-オレフィン共重合体およびプロピレン・α-オレフィン共重合体を挙げることができる。

エチレン・α-オレフィン共重合体を構成するα-オレフィンとしては、通常は炭素数3~20のものが用いられ、具体的な例としては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの混合物を挙げることができる。この内、特に炭素数3~10のα-オレフィンが好ましく、さらにプロピレンまたは1-ブテンが特に好ましい。

エチレン・α-オレフィン共重合体中におけるエチレンから誘導される繰り返し単位と、α-オレフィンから誘導される繰り返し単位のモル比(エチレン/α-オレフィン)は、α-オレフィンの種類によっても異なるが、通常は40/60~95/5である。また、上記モル比はα-オレフィンとしてプロピレンを使用した場合には、通常は30/70、好ましくは40/60~95/5、特に好ましくは50/50~90/10であり、α-オレ

フィンとして炭素数4以上のα-オレフィンを使用する場合には、通常は50/50~95/5、好ましくは80/20~95/5である。さらにその密度は、通常は0.82~0.96 g/cm³、好ましくは0.84~0.92 g/cm³の範囲内にある。

このα-オレフィン系軟質重合体は、不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性されていてもよい。この場合のグラフト変性率は、通常は0.01~5重量%、好ましくは0.1~4重量%である。ここで使用される不飽和カルボン酸またはその誘導体の例としては、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸およびナジック酸。(エンドシス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)のような不飽和カルボン酸またはこれらの不飽和カルボン酸のハライド、アミド、イミド、無水、およびエステル等の誘導体を挙げることができる。上記のような不飽和カルボン酸誘導体の具体的な例としては、塩化マレイル、マレイミド、無水マレイ

ン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸ジメチルエステルおよびグルシジルマレエートを挙げることができる。

これらの中でも特にマレイン酸および無水マレイン酸ならびにナジック酸・および無水ナジック酸・が好ましい。

上記のようなグラフトモノマーを用いて α -オレフィン系軟質重合体を変性する方法としては、従来公知の種々の方法を採用することができる。例えば、 α -オレフィン系軟質重合体を溶融させ、グラフトモノマーをこの溶融物に添加してグラフト重合させる方法、 α -オレフィン系軟質重合体を溶媒に溶解させ、この溶液にグラフトモノマーを添加してグラフト重合させる方法などの方法を採用することができる。上記のようなグラフト方法を採用するに際しては、ラジカル開始剤を使用することが好ましい。ラジカル開始剤の使用によって、グラフト反応を効率よく行うことができる。

上記のようなグラフト反応は、通常は60から350℃の範囲内の温度で行われる。またラジカ

ルベルジエチルアセテート等]：

アゾ化合物[例、アゾビスイソブチロニトリルおよびジメチルアゾイソブチレートなど]を挙げることができる。これらのうち、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサンおよび1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましく使用される。

上記のような α -オレフィン系軟質重合体のなかでも、エチレンから誘導される繰り返し単位の含有率が35～50モル%、結晶化度が5%以下であるエチレン・プロピレンランダム共重合体、またはエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体に不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトした共重合体を配合することにより、特に成形体の衝撃強度が著しく向上する。

α -オレフィン・ジエン系共重合体(111)

本発明において使用される軟質重合体のうち

ル開始剤は、 α -オレフィン系軟質重合体100重量部に対して、通常は、0.001～1重量部の範囲内の量で使用される。

なお、ここで使用されるラジカル開始剤としては、特に制限はなく、グラフト重合反応の際に通常使用されている化合物を使用することができる。

すなわち、ここで使用することができるラジカル開始剤の例としては、有機ペルオキシドあるいは有機ペルエステル[例、ベンゾイルオキシペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3, 1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペル-sec-オクトエート、tert-ブチルペルビバレート、クミルペルビバレートおよびtert-ブ

α -オレフィン・ジエン系共重合体(111)の例としては、エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴム、プロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴムを挙げることができる。

これ等の共重合体ゴムを調製するに際しては、通常は炭素数3～20の α -オレフィンが使用される。この α -オレフィンの例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンおよびこれ等の混合物などが挙げられる。これらの中では、炭素原子数3～10の α -オレフィンが好ましい。但しプロピレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体の合には α -オレフィンとしては、炭素数4～20が使用される。

また、これ等の共重合体ゴムを構成するジエン成分の例としては、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエンおよび7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒド

ロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンおよび6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン、ならびに2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネンおよび2-プロベニル-2,2-ノルボルナジエン等が挙げられる。

上記エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体ゴム中におけるエチレンから誘導される繰り返し単位と α -オレフィンから誘導される繰り返し単位とのモル比（エチレン/ α -オレフィン）は、 α -オレフィンの種類によっても相違するが、通常は50/50～95/5、好ましくは50/50～90/10である。

また、これ等共重合体ゴムにおけるジエン成分から誘導される繰り返し単位の含有量は、通常は0.5～10モル%、好ましくは0.5～5モル%である。

上記のようなプロピレン・ α -オレフィン・ジエ

5℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常は0.1～1.0 dl/g、好ましくは1～5 dl/gの範囲内にある。さらにそのヨウ素値は、通常は1～30、好ましくは5～25の範囲内にある。またさらに、その密度は通常は0.82～1.00 g/cm³、好ましくは0.85～0.95 g/cm³の範囲内にある。

芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体 (iv)

本発明において、軟質重合体として使用される芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体は、芳香族ビニル系炭化水素と共役ジエン系化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体またはこれらの水素化物である。具体的な例としては、スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、水素添加スチレ

ン共重合体ゴムにおいて、プロピレンから誘導される繰り返し単位と α -オレフィンから誘導される繰り返し単位とのモル比（プロピレン/ α -オレフィン）は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般には50/50～95/5の範囲内に設定される。上記モル比は、 α -オレフィンとして1-ブテンを使用する場合には、このプロピレンから誘導される繰り返し単位と1-ブテンから誘導される繰り返し単位とのモル比は、50/50～90/10の範囲内にあることが好ましく、また、 α -オレフィンとして炭素数5以上の α -オレフィンを使用する場合には、プロピレンから誘導される繰り返し単位と α -オレフィンから誘導される繰り返し単位とのモル比は、通常は80/20～95/5の範囲内に設定される。

このような α -オレフィン・ジエン系軟質重合体は、X線回折法により測定した結晶化度が、通常は0～10%、好ましくは0～5%の範囲内にある。

また α -オレフィン・ジエン系軟質重合体の13

ン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴムおよびスチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴム等を挙げることができる。

スチレン・ブタジエン共重合体ゴムにおいては、スチレンから誘導される繰り返し単位と、ブタジエンから誘導される繰り返し単位とのモル比は、0/100～60/40の範囲内にあることが好ましい。

スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴムにおいては、スチレンから誘導される繰り返し単位とブタジエンから誘導される繰り返し単位とのモル比は、通常は0/100～60/40の範囲内にある。そして、各成分の重合度は、スチレンが、0～5000程度であり、ブタジエンが10～2000程度であることが好ましい。

スチレン・イソプレンブロック共重合体ゴムにおいては、スチレンから誘導される繰り返し単位と、イソプレンから誘導される繰り返し単位とのモル比は、通常は0/100～60/40である。

スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重

合体ゴムにおいては、スチレンから誘導される繰り返し単位と、イソブレンから誘導される繰り返し単位とのモル比は、通常は0/100、このましくは60/40の範囲内にある。そして、各成分の重合度は、スチレンが0~5000程度であり、イソブレンが10~20000程度であることが好ましい。

水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体としては、上記のスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム中に残存する二重結合を部分的に水素化した共重合体ゴムであり、共重合体中におけるスチレン部分とゴム部との重量比（スチレン/ゴム部）は、通常は0/100~50/50の範囲内にある。

水添スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体ゴムは、上記のようなスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体中に残存する二重結合を部分的に水素化した共重合体ゴムである。この共重合体ゴムにおけるスチレン部分と、ゴム部との重量比（スチレン/ゴム部）は、通常は0

常は0.01~10dl/g、好ましくは0.08~7dl/gの範囲内にあり、ガラス転移温度（T_g）は、通常は0℃以下、好ましくは-10℃以下、特に、好ましくは-20℃以下である。また、X線回折法により測定した結晶化度は0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲内にある。

上記のような(i)~(v)で例示した軟質重合体は、単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。

一般に、このような軟質重合体は、本発明で熱可塑性樹脂として使用される樹脂構造を有するオレフィン系重合体（好ましくは環状オレフィン系樹脂）に配合することにより、この軟質重合体が樹脂構造を有するオレフィン系重合体中に微細な粒子を形成して分散される。所謂「ポリマーアロイ」である。このようなポリマーアロイにおいては、樹脂構造を有するオレフィン系重合体が、所謂「海部」を形成し、軟質重合体が所謂「島部」を形成することが多い。このように軟質重合体を

/100~50/50の範囲内にある。

このような芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体のGPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー、溶媒：オルトジクロロベンゼン、温度：140℃）により測定した重量平均分子量は、通常は、500~2,000,000、好ましくは10,000~1,000,000の範囲内にある。さらにその密度は、通常は、0.80~1.10g/cm³、好ましくは0.88~0.98g/cm³の範囲内にある。

イソブチレンまたはイソプレン・共役ジエンからなる軟質重合体または共重合体(v)

軟質重合体として使用されるイソブチレン系軟質重合体または共重合体(v)としては、具体的には、ポリイソブチレンゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴムあるいはイソブチレン・イソブレン共重合体ゴム等が用いられる。

なお、軟質重合体である(i)~(v)の共重合体の特性は、環状オレフィン系軟質重合体(1)の特性と同様であり、これら軟質重合体の135℃のデカリン中で測定した無限粘度[η]は、通

用いて、ポリマーアロイを形成されることにより、樹脂の透明性は幾分低下する傾向があるが、機械的強度などの特性は飛躍的に向上する。従って、機械的強度が要求される用途などには、上記のようなポリマーアロイを使用すると有利である。

なお、本発明において使用されるポリマーアロイの溶融流れ指数(MFR;ASTM D1238 条件)は、0.1~100の範囲内にあることが好ましい。

さらに、本発明の樹脂組成物は、このようなポリマーアロイの有している機械的強度あるいは電気的特性を利用して、機械部品、自動車部品、電子部品等を形成するための樹脂としても有効に利用することができる。

さらに、本発明においては、上記のようなポリマーアロイに分子間架橋を形成させることにより、耐衝撃度、剛性、熱変形温度および硬度などの特性のバランスが改善される。

この分子間架橋は、樹脂構造を有するオレフィン系重合体に軟質重合体が微分散している熱可塑性樹脂に有機過酸化物を作用させることにより形

成することができる。

ここで使用される有機過酸化物としては、例えば

メチルエチルケトンパーオキシドおよびシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類

1,1-ビス(ヒブチルパーオキシ)シクロヘキサノン-2,2-ビス(ヒブチルパーオキシ)オクタン等のパーオキシケタール類

ヒブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノン-2,5-ジヒドロキシパーオキシドおよび1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類

ジ-ヒブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ヒブチルパーオキシ)ヘキサノンおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(ヒブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキシド類

ラウロイルパーオキシドおよびベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類

性樹脂の量) 100重量部に対して、通常は1重量部以下、好ましくは0.1~0.5重量部の量で使用される。

また、熱可塑性樹脂中における樹脂構造を有するオレフィン系重合体と上記の軟質重合体との重量比を100:5~100:100の範囲内に設定することが好ましく、さらに100:7~100:80の範囲内に設定することが特に好ましく、そして100:10~100:70の範囲内に設定することが特に好ましい。すなわち、上記範囲内で樹脂構造を有するオレフィン系重合体を軟質重合体よりも多く使用することにより、樹脂構造を有するオレフィン系重合体の特性を損なうことなく、環状オレフィン系樹脂に軟質重合体が本質的に有している優れた機械的強度等の特性を賦与することができる。

本発明の樹脂組成物においては、さらに、樹脂構造を有するオレフィン系重合体、あるいはポリマーアロイの特性を損なわない範囲内で他の樹脂を配合することができる。

並びに

ヒブチルパーオキシアセテート、ヒブチルパーオキシベンゾエートおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノン等のパーオキシエステル類等を挙げることもできる。

上記有機過酸化物は、樹脂構造を有するオレフィン系重合体と軟質重合体成分との合計量100重量部に対して、通常は0.01~1重量部、好ましくは0.05~0.5重量部の範囲内の量で使用される。

また、有機過酸化物で処理する際に、ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物を配合して架橋反応を行うこともできる。このような化合物を使用することにより、架橋効率をさらに向上させることもできる。ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物の例としては、ジビニルベンゼン、アクリル酸ビニルおよびメタアクリル酸ビニル等を挙げることもできる。これらの化合物は樹脂構造を有するオレフィン系重合体と軟質重合体との合計量(すなわち熱可塑性樹脂の量) 100重量部に対して、通常は1重量部以下、好ましくは0.1~0.5重量部の量で使用される。

本発明において、上記のような樹脂構造を有するオレフィン系重合体とともに熱可塑性樹脂を形成し得る樹脂としては、

ハロゲン含有ビニル重合体、

不飽和酸とその誘導体から誘導される重合体、

不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体から誘導される重合体、

エポキシドから形成される重合体、

ポリアセタール、

ポリスルホン、

尿素樹脂、

ポリアミド系樹脂、

ポリエステル系樹脂、

カルムアミド系樹脂、ならびに

天然樹脂を挙げることもできる。

このような他の樹脂を使用する場合、使用する樹脂の種類によっても異なるが、熱可塑性樹脂中において上記の樹脂は、通常は、50重量%以下、好ましくは40重量%以下の量で配合される。

本発明の第1の環状オレフィン系樹脂組成物は、

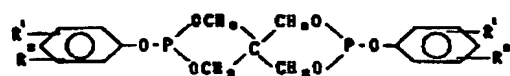
上記のような脂環構造を有するオレフィン系重合体を含む熱可塑性樹脂中に、一定の有機ホスファイト系安定剤を含んでいる。

また、本発明の第2の環状オレフィン系樹脂組成物は、上記のような脂環構造を有するオレフィン系重合体を含む熱可塑性樹脂中に、特定の有機ホスファイト系安定剤および高級脂肪酸塩を含んでいる。

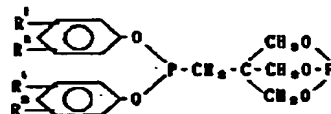
本発明の環状オレフィン系樹脂組成物においては、特定の有機ホスファイト系安定剤の添加によって、環状オレフィン系樹脂組成物の耐熱性が向上し、成形時における樹脂の熱分解あるいは熱劣化が有効に防止されると共に、ボイド、シルバーストリークおよびフラッシュの発生が有効に防止される。

本発明において有機ホスファイト系安定剤として、次式で表わされるペンタエリスリトールから誘導されるホスファイト系安定剤は、成形の際に一部が分解し、黒色の分解物を生成する場合があり、特にこのような分解は長期間にわたって連続

成形した後にこのような現象が見られることが多い。



... (1)



... (2)

上記式(1)および(2)において、R¹および

R²はアルキル基を表わす。

本発明において使用することができるホスファイト系安定剤の例としては、

トリオクチルホスファイト、

トリラウリルホスファイト、

テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-ヒ-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、

テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-ヒ-ブチルフェノール)ジホスファイト、

トリス(3,5-ジ-ヒ-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、

水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、

ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-ヒ-ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサンオールジホスファイト、

ヘキサトリデシル-1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ヒ-ブチルフェノール)ジホスファイト、

トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-ヒ-ブチルフェノール)]ホスファイト、

トリス(1,3-ジステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、

9,10-ジヒドロ-9-ホスファフェナンスレン-10-

トリストリデシルホスファイト、
 トリスイソデシルホスファイト、
 フェニルジイソオクチルホスファイト、
 フェニルジイソデシルホスファイト、
 フェニルジ(トリデシル)ホスファイト、
 ジフェニルイソオクチルホスファイト、
 ジフェニルイソデシルホスファイト、
 ジフェニルトリデシルホスファイト、
 トリフェニルホスファイト、
 トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、
 トリス(2,4-ジ-ヒ-ブチルフェニル)ホスファイト、
 トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、
 テトラトリデシル-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-ヒ-ブチルフェノール)-ジホスファイト、
 4,4'-イソプロピリデン-ジフェノールアルキルホスファイト(ただし、アルキルは炭素数12~15程度)、
 4,4'-イソプロピリデンビス(2-ヒ-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、
 トリス(ビフェニル)ホスファイト、

オキサイド、

テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイトなど、挙げることができる。

このようなペンタエリスリトールから誘導された化合物を除く有機ホスファイト系安定剤のうちでも、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトおよびテトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイトが好ましく、さらにトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトが特に好ましい。

このような有機ホスファイト系安定剤は、単独で、あるいは組合わせて使用することができる。

本発明の樹脂組成物において、上記のような有機ホスファイト系安定剤は、脂環構造を有するオレフィン系重合体を含む熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~3重量部、さらに好ましくは0.1~1重量部配合されている。この有機ホスファイト系

安定剤の量が、脂環構造を有するオレフィン系重合体を含む熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01重量部未満であると、成形時の加熱によって樹脂が着色し、成形体を光学レンズあるいは光ファイバーなどの光学的用途、すなわち高い透明性が要求される用途には使用することができない。さらに、光学的用途以外の用途においても、耐熱劣化性が十分に改善されない。他方、5重量部を超えると、上記熱可塑性樹脂の優れた特性が低下すると共に、光学的用途においては添加された有機ホスファイト系安定剤によって光の透過性が低下する。

本発明の第1の樹脂組成物は、前述のように脂環構造を有するオレフィン系重合体を含む熱可塑性樹脂と特定の有機ホスファイト系安定剤を含むため、成形時の熱安定性に優れているが、上記の成分の他に高級脂肪酸金属塩を加えることにより射出成形時の熱安定性が向上すると共に、さらに着色の少ない成形体を得ることができる。

すなわち、本発明の第2の樹脂組成物は、上述

した本発明の第1の樹脂組成物にさらに高級脂肪酸金属塩を配合してなる組成物である。

このような高級脂肪酸金属塩を配合することにより、成形時の樹脂の熱安定性が向上すると共に、脂環構造を有するオレフィン系重合体を製造する際に触媒としてチーグラー触媒のような塩素原子を含む触媒を用いた場合に、重合体中に残存する触媒から発生する塩素ガスによって成形体内が腐蝕されるのを防止することができる。

したがって、高級脂肪酸金属塩を配合することにより、錆などが成形体中に混入されることによる着色を防止することができる。

本発明において使用することができる高級脂肪酸金属塩の例としては、炭素数12~40の飽和若しくは不飽和カルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、その他の金属塩を挙げることができる。また、上記炭素数12~40の飽和若しくは不飽和カルボン酸は、水酸基などの置換基を有していてもよい。具体的には、炭素数12~40の飽和若しくは不飽和カルボン酸の例として

は、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプリン酸、アラキドン酸、パルミチン酸、ペヘニン酸、12-ヒドロキシステアリン酸およびモンタン酸などの高級脂肪酸と反応して塩を形成する金属としては、マグネシウム、カルシウムおよびバリウムなどのアルカリ土類金属塩、ナトリウム、カリウムおよびリチウムなどのアルカリ金属、並びにカドミウム、亜鉛および鉛などを挙げることができる。

本発明で用いることができる高級脂肪酸塩の具体的な例としては、ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、オレイン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、アラキドン酸バリウム、ペヘニン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナ

トリウム、ステアリン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウムおよびモンタン酸亜鉛を挙げることができる。

これらの高級脂肪酸金属塩の中でも、特に炭素数12~35の飽和脂肪酸の亜鉛塩が特に好ましい。

このような高級脂肪酸金属塩は、単独であるいは組合せて用いることができる。

本発明に係る第2の環状オレフィン系樹脂組成物においては、上記のような高級脂肪酸金属塩は、樹脂構造を有するオレフィン系重合体を含む熱可塑性樹脂100重量部に対して0.01~1重量部、好ましくは0.01~0.5重量部、さらに好ましくは0.01~0.1重量部配合されている。この高級脂肪酸金属塩の量が樹脂構造を有するオレフィン系重合体を含む熱可塑性樹脂100重量部に対して0.01重量部未満であると、塩素原子を含む触媒を用いて重合させた樹脂構造を有するオレフィン系重合体を使用する場合に、本発明の樹脂

組成物を用いて得られた光学レンズあるいは光ファイバーなどの光学用部材に癖による着色がみられることがある。他方、5重量部を超えると、上記熱可塑性樹脂の優れた特性が低下すると共に、光学的用途においては、高級脂肪酸の金属塩により光の透過性が低下する。

本発明の第2の樹脂組成物において、上記の安定剤の合計の含有量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して通常は10重量部以下であり、好ましくは0.1~5重量部である。安定剤の合計の含有量が10重量部より多いと、光学的用途においては、安定剤によって光の透過性が低下することがある。

なお、本発明の樹脂組成物においては、上記の安定剤の他に、たとえばヒンダードアミン系化合物や紫外線吸収剤（たとえばベンゾトリアゾール系化合物）などの耐熱安定剤、多価アルコールの脂肪酸エステル、フェノール系安定剤のような耐熱安定剤、染料、顔料、滑剤、中性子遮蔽剤など、通常、ポリオレフィンに添加混合される配合剤を

本発明の目的を損わない範囲で添加することができる。

ヒンダードアミン系安定剤の具体的な例としては、

- (1) ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、
- (2) コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重合体、
- (3) ポリ〔6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕、
- (4) テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、
- (5) 2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、
- (6) ビス-(1,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジ

ル)-2-n-ブチルマロネート、

- (7) ビス-(N-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、
- (8) 1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(3,3,5,5-テトラメチルピペラジノン)、
- (9) (ミックス2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、
- (10) (ミックス1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、
- (11) ミックス〔2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル/β,β,β',β'-テトラメチル-3,9-〔2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン〕ジエチル〕-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、
- (12) ミックス〔1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル/β,β,β',β'-テトラメチル-3,9-〔2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン〕ジエチル〕-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、
- (13) N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジ

アミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物

(14) ポリ[6-N-モルホリル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]、

(15) N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジプロモエタンとの縮合物

(16) [N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]プロピオンアミドを挙げる事ができる。

これらのヒンダードアミン系安定剤のうちで特に次の安定剤が好ましく用いられる。

(2) コハク酸ジメチル-1-(8-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン重縮合物

(3) ポリ[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)

チル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、

(12) ミックスト(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン]ジエチル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、

(13) N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物

(14) ポリ[6-N-モルホリル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]、

(15) N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジプロモエタンとの縮合物

(16) [N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]プロピオンアミド。

また、意外な収収剤としては、ベンゾトリアゾ

イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]、

(4) テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、

(6) ビス-(1,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、

(8) 1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(3,3,5,5-テトラメチルビペラジノン)、

(9) (ミックスト2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、

(10) (ミックスト1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、

(11) ミックスト(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン]ジエ

ール系安定剤を使用することができ、このようなベンゾトリアゾール系安定剤の具体的な例としては、

2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アルミフェニル)ベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

2-[2,6-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)]ベンゾトリアゾール、

2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタロイミド-メチル)-5'-メチルフェニル]-ベンゾトリアゾール、

2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、

メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール(分子量約300程度)との複合物を挙げることができる。

さらに、上記のベンゾトリアゾール系安定剤以外の紫外線吸収剤の例としては、

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、

2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、

2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、

2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、

2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類

フェニルサリシレート、

p-tert-ブチルフェニルサリシレート、

N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシュウ酸アミドなどのシュウ酸ジアニリド類をあげることができる。

さらに、多価アルコールの脂肪酸エステルとしては、アルコール性水酸基の一部がエステル化された化合物である。このような多価アルコールの脂肪酸エステルを配合することにより、例えば光学用部材の経時的な透明性の低下を有効に防止することができる。

このような多価アルコールの脂肪酸エステルの具体的な例としては、

グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリスチート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンジステアレートおよびグリセリンジラウレートのようなグリセリ脂肪酸エステル、

ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールジラウレートおよびペンタエリスリトールトリ

2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、

ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)N i 塩

[2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)]-n-ブチルアミンN i 塩

(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルN i 塩

(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノオクチルエステルN i 塩

ジブチルジチオカルバメートN i 塩などのニッケル化合物類

α-シアノ-β-メチル-β(p-メトキシフェニル)アクリル酸メチル、

α-シアノ-β,β-ジフェニルアクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類

N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシ-5-tert-フェニルシュウ酸ジアミド、

テアラートのようなペンタエリスリトールの脂肪酸エステルを挙げることができる。

本発明において、耐熱安定剤としてフェノール系安定剤を併用する場合、用いることができるフェノール系安定剤の例としては、具体的には、

2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、

2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、

2,6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、

2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、

2,6-ジ-tert-アミル-4-メチルフェノール、

2,6-ジ-tert-オクチル-4-n-プロピルフェノール、

2,6-ジシクロヘキシル-4-n-オクチルフェノール、

2-イソプロピル-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、

2-tert-ブチル-2-エチル-6-tert-オクチルフェノール、

2-イソブチル-4-エチル-6-tert-ヘキシルフェノール、

2-シクロヘキシル-4-n-ブチル-6-イソプロピルフェノール、

2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチル-p-クレゾール、

スチレン化重合クレゾール、

dl-α-トコフェノール、

ε-ブチルヒドロキノン、

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ε-ブチルフェノール)、

4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-8-ε-ブチルフェノール)、

4,4'-チオビス(3-メチル-6-ε-ブチルフェノール)、

4,4'-チオビス(4-メチル-8-ε-ブチルフェノール)、

4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-ε-ブチルフェノール)、

2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-p-クレゾール]、

2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-ε-ブチルフェノール)、

2,2'-ブチリデンビス(2-ε-ブチル-4-メチルフェノール)、

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ε-ブ

チル-3,5-ジ-ε-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、

ナトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、

ビス(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、

ビス(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)ニッケル、

ビス[3,3'-ビス(3-ε-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチリックアシド]グリコールエステル、

N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、

2,2'-オキサミドビス[エチル-3-(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

ビス[2-ε-ブチル-4-メチル-6-(3-ε-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(β-(3-ε-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオ

キルフェニル)ブタン、

トリエチレングリコール-ビス[3-(3-ε-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

2,2'-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、

3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシベンジメホスホネート-ジエチルエステル、

1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-ε-ブチルベンジル)イソシアヌレート、

1,3,5-トリス[(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、

トリス(4-ε-ブチル-2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

2,4-ビス(α-オクタチオ)-6-(4-ヒドロキシ-

キシ)エチル]-2,4,8,10-ナトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、

2,2'-ビス[4-(2-(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ))エトキシフェニル]プロパン、

β-(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステルなどを挙げる事ができる。

上記フェノール系安定剤としてβ-(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステルを併用する場合、特に炭素数18以下のアルキルエステルが好ましく使用される。

また、耐熱安定剤として、チオエーテル系安定剤を使用する場合、チオエーテル系安定剤の例としては、ジアルキルチオジプロピオネート(アルキル基の例: ジラウリル基、ジミリスチル基、ジステアリル基)、アルキルチオプロピオン酸と多価アルコールとのエステル(多価アルコールの例: グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒ

ドロキシエチルイソシアヌレート、アルキル基の例：ブチル基、オクチル基、ラウリル基、ステアシル基）を挙げることができる。

本発明の環状オレフィン系樹脂組成物は、樹脂に添加剤を配合する通常の方法に従って、上述の脂環構造を有するオレフィン系重合体を含む熱可塑性樹脂に、安定剤を添加することにより製造することができる。すなわち、たとえば、上記の熱可塑性樹脂と安定剤とを混合し、次いで、混練装置で混練することにより製造することができる。この場合、混合には、たとえばリボンブレンダー、タンブラーブレンダーおよびヘンシェルミキサーなどを使用することができ、また混練には、たとえば押出機、パンバリーミキサーおよび二本ロールなどを使用することができる。

また、上記安定剤を炭化水素系溶媒あるいは芳香族溶媒などの溶媒に溶解若しくは分散し、別に用意した熱可塑性樹脂の有機溶媒溶液あるいは分散液に上記の安定剤溶液あるいは分散液を添加して混合することにより本発明の樹脂組成物を製造

することができる。

このようにして得られた本発明の第1および第2の樹脂組成物を、たとえば、ベルト式押出機、二本スクリュー押出機、三本スクリュー押出機、円錐型二本スクリュー押出機、コニーダー、ブラティファイケーター、ミクストルーダー、二軸コンカルスクリュー押出機、造星ねじ押出機、歯車型押出機およびスクリューレス押出機などを用いて射出成形することにより光学レンズあるいは光ファイバーなどの光学用部材、並びに機械部品、電子部品、自動車部品などの樹脂成形体を製造することができる。

またインフレーション成形機、Tダイ成形機およびプレス成形機などを用いて、たとえばシート状の光学用部材等、所望の形状の樹脂成形体を製造することができる。

本発明に係る環状オレフィン系樹脂組成物には上記のように、特定の熱可塑性樹脂に、特定の有機ホスファイト系安定剤が配合されているので、成形時における熱安定性が非常に優れている。ま

た、長期間の使用によっても光学用部材の特性が実質的に変化しない。従って、本発明の樹脂組成物を用いることにより、着色がなく非常に透明性の優れた光学用部材を得ることができる。

さらに上記樹脂組成物に特定量の高級脂肪酸金属塩を配合した本発明の脂肪酸塩含有樹脂組成物は、組成物を構成する熱可塑性樹脂として、チーグラ-触媒のような塩素原子を含む触媒を用いて調製された熱可塑性樹脂を使用した場合であっても、樹脂中に残存する触媒から発生する塩素ガスによる成形機の発錆をも有効に防止することができるので、このような発錆に伴う成形体の着色を防止することができる。

従って、本発明の樹脂組成物は、光学レンズおよび光ファイバー用フィラメントなどの非常に高い透明性が要求される光学用部材の製造に適している。さらに、上記の光学レンズおよび光ファイバー用フィラメントまでの透明性は必要ではないが、透明性が高いことが望ましい光ディスク基板用の樹脂組成物としても好ましく使用される。

また、本発明の樹脂組成物は、上記のような光学的な用途に留まらず、種々の成形体の製造原料として使用することができる。殊に前述の軟質重合体を配合した樹脂組成物は、この軟質重合体と、脂環構造を有するオレフィン系重合体との組合せによって、非常に優れた耐衝撃性を有するようになる。そして、このような樹脂組成物が特定の安定剤を含んでいるので、耐熱劣化性が著しく向上する。従って、本発明の樹脂組成物は、光学的用途だけでなく、通常の透明性が要求される用途、さらに特に透明性は必要としないが、耐衝撃性等の機械的特性が必要とされる用途など、広範な用途に使用することができる。

発明の効果

本発明の環状オレフィン系樹脂組成物は上記のような特定の安定剤を含むため、成形時に樹脂が焼けこげることが少なく、さらにオレフィン系重合体の分子中にある脂環構造部分の酸化により共役二重結合が形成されることが少ない。従って、本発明の樹脂組成物を用いて製造された成形体

例えば光学用部材は、着色が少なく、脂環構造を有するオレフィン系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物が本質的に有している透明性が成形時に損なわれることがない。また、ボイドあるいはフラッシュの発生も少ない。

そして、本発明の第2の環状オレフィン系樹脂組成物を使用することにより、上記のような優れた特性を有する成形体を製造することができると共に、樹脂を製造するためにチーグラ触媒を用いた場合のように、樹脂中に塩素成分が残留している場合であっても、この塩素成分による成形装置などの発錆を有効に防止することができる。従って、本発明の第2の樹脂組成物を使用することにより、塩素成分を含む樹脂を用いた場合であっても、樹脂成形体が装置の錆によって着色することがない。

さらに、軟質重合体を含有する本発明の環状オレフィン系樹脂組成物は、耐衝撃性などの機械的特性に優れると共に、耐熱老化性に優れている。

次に本発明の実施例および比較例を示して本発

明を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

また、以下に記載する実施例および比較例において、「部」との表現は特に限定しないかぎり「重量部」の意味である。

実施例1～2および比較例1

初重2.15kg、温度260℃におけるメルトフローレート(MFR:ASTM D 1238)が35g/10分のエチレン・テトラシクロドアセン共重合体(エチレン含量60モル%)を表1に示すような種々の安定剤をそれぞれ表1に示す量で配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、スクリー直径2.0mmの2軸押出機を使用して230℃の温度でペレットを造粒した。

このペレットを用いて、プレス成形機により厚さ2mmのシートを作成し、着色性の尺度としてハンター色差のL、a、b値を測定した。

結果を表1に示す。

実施例3

以下に記載するような特性を有するエチレン・テトラシクロドアセン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、ジビニルベンゼンおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシンを混合した。

混合重量比は次の通りである。

エチレン・テトラシクロドアセン共重合体

....85部

エチレン・プロピレン共重合体

....15部

ジビニルベンゼン

...0.3部

2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3

...0.1部

エチレン・テトラシクロドアセン共重合体およびエチレン・プロピレン共重合体の特性は次の通りである。

エチレン・テトラシクロドアセン共重合体の特性
エチレン含量: 64モル%

表1	安定剤		リン系イオウ系金属塩		色相	
	フェノール系	リン系	イオウ系	金属塩	L	a b
実施例1	-	A(1.2)	-	C(0.05)	98	-0.4 1.4
2	-	A(1.2)	-	-	98	-0.3 1.5
比較例1	-	-	-	-	97	-0.2 2.0

なお、上記表1において「A」および「C」の記号は、以下に記載する化合物を示す。

A: トリス(2,4-ジ-tert-ブチリルフェニル)ホスファイト

C: ステアリン酸亜鉛

メルトフローインデックス: 35 g/分

(荷重2.16kg, 260℃)

[η] (130℃, デカリン中): 0.47 dl/g

軟化温度 (TMA): 148℃

エチレン・プロピレン共重合体の特性

エチレン含量: 80モル%

メルトフローインデックス: 0.4 g/分

(荷重2.16kg, 190℃)

上記のような組成を有する混合物に、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニルジホスファイトを上記熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1重量部配合し、次いでスクリュ-径30mmの二軸押出機を用いて230℃で溶融混してペレットを調製した。

このペレットをシリンダー温度270℃、金型温度90℃の条件で射出成形を行い試験片を調製した。

得られた試験片について、耐熱老化性を、アイゾッド衝撃強度および曲げ強度を測定することにより評価した。

実施例 4

以下に記載するような特性を有するエチレン・テトラシクロドデセン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、ジビニルベンゼンおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3とを混合した。

混合重量比は次の通りである。

エチレン・テトラシクロドデセン共重合体 [I]80部
エチレン・テトラシクロドデセン共重合体 [II]10部
エチレン・プロピレン共重合体10部
ジビニルベンゼン0.3部
2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-30.1部

エチレン・テトラシクロドデセン共重合体 [I]、エチレン・テトラシクロドデセン共重合体 [II] およびエチレン・プロピレン共重合体の特性は次の通りである。

エチレン・テトラシクロドデセン共重合体 [I]

なお、本発明において、耐熱老化性は、上記のようにして得られた試験片を125℃の空気雰囲気下のギアオープンに所定時間放置した後、この試験片のアイゾッド衝撃強度 (JIS-K-7100, ノッチ付き) および曲げ強度 (JIS-K-7203) を測定して、この値より評価した。

結果を表2に示す。

比較例 2

実施例3において、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニルジホスファイトを使用しなかった以外は、同様に操作して試験片を調製し、この試験片について同様にして用いて耐熱老化性を評価した。

結果を表2に示す。

(以下余白)

の特性

エチレン含量: 64モル%

メルトフローインデックス: 35 g/分

(荷重2.16kg, 260℃)

[η] (130℃, デカリン中): 0.47 dl/g

軟化温度 (TMA): 148℃

エチレン・テトラシクロドデセン共重合体 [II]

の特性

エチレン含量: 85モル%

[η] (130℃, デカリン中): 0.42 dl/g

ガラス転移温度 (Tg): 0℃

エチレン・プロピレン共重合体の特性

エチレン含量: 80モル%

メルトフローインデックス: 0.4 g/分

(荷重2.16kg, 190℃)

上記のような組成を有する混合物に、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニルジホスファイトを上記熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1重量部配合し、次いでスクリュ-径30mmの二軸押出機を用いて230℃で溶融混

練してペレットを調製した。

このペレットをシリンダー温度270℃、金型温度90℃の条件で射出成形を行い試験片を調製した。

得られた試験片について、耐熱老化性を、アイゾッド衝撃強度および曲げ強度を測定することにより評価した。

結果を表2に示す。

比較例3

実施例4において、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフエニル)-4,4'-ビフェニルジホスファイトを使用しなかった以外は、同様に操作して試験片を調製し、この試験片について同様に用いて耐熱老化性を評価した。

結果を表2に示す。

実施例5

以下に記載するような特性を有するエチレン・テトラシクロドアセン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水添物(シェル化学特許、クレイトンG1650)、エチレン・ブ

メルトフローインデックス: 0.4 g/分

(荷重2.16kg, 190℃)

上記のような組成を有する混合物に、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフエニル)-4,4'-ビフェニルジホスファイトを上記熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1重量部配合し、次いでスクリュ-徑30mmの二軸押出機を用いて230℃で熔融混練してペレットを調製した。

このペレットをシリンダー温度270℃、金型温度90℃の条件で射出成形を行い試験片を調製した。

得られた試験片について、耐熱老化性を、アイゾッド衝撃強度および曲げ強度を測定することにより評価した。

結果を表2に示す。

比較例4

実施例5において、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフエニル)-4,4'-ビフェニルジホスファイトを使用しなかった以外は、同様に操作して試験片を調製し、この試験片について同様に用い

ロピレン共重合体とを混合した。

混合重量比は次の通りである。

エチレン・テトラシクロドアセン共重合体

...80部

エチレン・プロピレン共重合体

...10部

スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水添物-10部

(シェル化学特許、クレイトンG1650)

エチレン・テトラシクロドアセン共重合体およびエチレン・プロピレン共重合体の特性は次の通りである。

エチレン・テトラシクロドアセン共重合体の特性

エチレン含量: 64モル%

メルトフローインデックス: 35 g/分

(荷重2.16kg, 260℃)

[η] (130℃, デカリン中): 0.47 dl/g

軟化温度(TMA): 148℃

エチレン・プロピレン共重合体の特性

エチレン含量: 80モル%

て耐熱老化性を評価した。

結果を表2に示す。

(以下余白)

	初期特性		6週間後		12週間後	
	12週間後 ($\eta \cdot \text{cm}^2/\text{g}$)	曲率 (Kg/cm^2)	12週間後 ($\eta \cdot \text{cm}^2/\text{g}$)	曲率 (Kg/cm^2)	12週間後 ($\eta \cdot \text{cm}^2/\text{g}$)	曲率 (Kg/cm^2)
実施例3	15	750	3	520	1.2	350
比較例2	15	750	1.5	410	0.8	250
実施例4	10	800	3	500	1	400
比較例3	10	800	1.5	350	0.8	230
実施例5	13	730	6	450	1.5	300
比較例4	13	730	1.2	300	0.8	200

特開平2-276842 (33)

上記詳述したように、本発明によれば、一定の有機ホスファイト系安定剤を配合することにより、特に成形加工の際の加熱による劣化が防止される。このため、外観の優れた透明フィルムあるいは樹脂成形体を製造することが可能になる。

さらに、有機ホスファイト系安定剤と脂肪族炭素系安定剤とを組み合わせることで配合することにより、成形加工時の劣化が少なくなり、さらに耐熱劣化性が向上するとともに、このような複合安定剤を含む樹脂組成物は、初期着色を有効に防止することができる。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

第1頁の続き

⑤Int. Cl. *

C 08 L 23/18
G 02 B 1/04

識別記号

LCZ

庁内整理番号

7107-4J
7102-2H